

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097956

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 08-253485

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

(72)Inventor : KAWASATO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA
MORIMOTO TAKESHI
KAZUHARA MANABU
TSUSHIMA MANABU

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the capacitance and improve the reliability by forming polar electrodes, using a material contg. fullerene as a main component.

SOLUTION: Polar electrodes are composed of fullerene, conductive material and binder and made e.g. such that a fullerene powder, conductive material and binder e.g. polytetrafluoroethylene are kneaded with alcohol, formed into a sheet, dried and bonded to collectors through conductive adhesives. Or the fullerene powder, conductive material, binder and solvent are mixed into a slurry and it is applied collector metal foils and dried to obtain electrodes integrated with the collectors. Fullerene is a C material having a three- dimensional hollow structure closed with covalent bonds of deformed sp² carbons and physically stable. It is composed of only pure C's in the form of a 5C- or 6C-ring providing various structures.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 04.08.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

MENU **SEARCH** **INDEX** **JAPANESE**

1 / 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-97956

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-253485

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 9 月25日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 河里 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 静電容量が大きく、高信頼性の電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 正極及び／又は負極が分極性電極であり、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極がフラーレンを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極及び／又は負極が分極性電極であり、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極がフラーレンを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】正極がフラーレンを主成分とする分極性電極であり、負極がリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を主成分とする非分極性電極であり、かつ電解液がリチウム塩を含む請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】フラーレンが、1 分子あたりの炭素数が 60 又は 70 であり、かつ球状である請求項 1 又は 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高容量、かつ信頼性の高い電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタは、集電体上に活性炭を主体とする一対の分極性電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液と共に金属ケースと金属蓋と両者を絶縁するガスケットによって金属ケース中に密封したコイン型、又は一対のシート状分極性電極の間にセパレータを介して巻回してなる素子を電解液と共に金属ケース中に收容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した巻回型のものがある。

【0003】また、大電流大容量向けとして、多数のシート状分極性電極を間にセパレータを介して積層してなる素子が組み込まれた積層型の電気二重層キャパシタも提案されている（特開平 4-154106、特開平 3-203311、特開平 4-286108）。すなわち、矩形に成形されたシート状分極性電極を正極及び負極とし、間にセパレータを介して交互に積層して素子とし、正極と負極の端部に正極リード部材及び負極リード部材をかしめにより接続した状態でケース中に收容し、素子に電解液を含浸して蓋で密閉している。

【0004】従来、電気二重層キャパシタを構成する電極は、大比表面積を有する活性炭を主体とする分極性電極であり、電解液には電解質を高濃度に溶解させるために水やカーボネート類などの高誘電率の溶媒が使用されてきた。

【0005】活性炭を主成分とする分極性電極では、活性炭自体の表面に形成される電気二重層の電荷が電気二重層キャパシタの容量に寄与するため比表面積が大きい活性炭が用いられている。しかし、活性炭の比表面積は $3000\text{m}^2/\text{g}$ 程度が最大であり、これを用いた電気二重層キャパシタの単位体積あたりの容量もほぼ限界に達している。

【0006】また、活性炭自身の酸化による炭酸ガスや一酸化炭素ガス発生がセルの膨張を引き起こし、劣化の

一因となっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、高容量、かつ高信頼性の電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極及び／又は負極が分極性電極であり、非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極がフラーレンを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【0009】フラーレン（商品名、東京化成工業株式会社製）は歪んだ sp^2 炭素同士の共有結合によって閉じた三次元的な中空構造を有する炭素材料であるが、物理的に安定な物質である。フラーレンは純粋な炭素のみからなり、炭素の五員環と六員環から形成され、さまざまな構造を有する。特に球状でありかつ 1 分子あたりの炭素数がそれぞれ 60 及び 70 であるフラーレン C60 及びフラーレン C70、及び円筒状のカーボンナノチューブは対象的な構造を有しており、特に酸化安定性に優れている。したがって、フラーレンを主体とする分極性電極を用いた電気二重層キャパシタは、電極自身の酸化によるガス発生がなく信頼性が高い。

【0010】また、フラーレンは分子内に中空構造を有するため、電気二重層キャパシタの分極性電極材料として用いた場合、電極に形成される電気二重層だけでなく、分子内にも電荷を蓄えることができるため大きい静電容量が得られる。

【0011】フラーレンは本来半導体的な電気特性を有するが、 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等のアルカリ金属イオンをドーピングすることにより金属的な電気伝導度を示すので、内部抵抗の低減が可能である。ドーパントの量としては、フラーレン 1 mol に対し 0.1~5 mol % とすることが好ましい。また、電解液としてリチウム塩を溶解した非水系溶媒を用いることによっても内部抵抗を低減できる。

【0012】本発明における分極性電極は、フラーレン、導電材、結合材から構成される。この分極性電極は、例えば、フラーレン粉末と導電材とポリテトラフルオロエチレン等の結合材とをアルコールの存在下で混練してシート状に成形し、乾燥した後導電性接着剤等を介して集電体と接合させることによって得られる。また、フラーレン粉末と導電材と結合材と溶媒を混合してスラリーとし、集電体金属箔の上にコートし、乾燥して集電体と一体化された電極を得ることもできる。

【0013】導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末が用いられる。これらのうち、少量でも導電性を向上させる効果が大きいことから、カーボンブラックの 1 種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用

するのが好ましい。

【0014】分極性電極中のカーボンブラック等の導電材の配合量は、導電性を向上させられるように、活性炭粉末との含量中5重量%以上、特に10重量%以上配合するのが好ましい。また、活性炭粉末の配合割合が減ると分極性電極の容量が減るため分極性電極中の導電材の配合量は40重量%以下、特に30重量%以下とするのが好ましい。

【0015】スラリーに混合する結合材は、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等が使用できる。分極性電極中の結合材の含有量は、炭素材料と結合材の含量中0.5~20重量%とするのが好ましい。結合材の量が0.5重量%未満であると電極の強度が不足し、20重量%超であると電気抵抗の増大や容量の低下が起きるためである。電極の容量と強度のバランスから、結合材の配合量は0.5~10重量%とするのがより好ましい。

【0016】スラリーの溶媒としては、上記結合材を溶解できるものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、エチルアセテート、ジメチルフタレート、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が適宜選択される。架橋ポリマーの架橋剤は、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類又はパーオキシサイド類が好ましい。

【0017】本発明では、上述の分極性電極を正極、負極の両極に用いて電気二重層キャパシタを構成することができるが、負極のみを分極性電極とし正極として金属酸化物等の電池活物質を主体とする非分極性電極を用いたり、正極のみを非分極性電極とし負極にリチウム金属、リチウム合金、又はリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を主成分とする非分極性電極を用いることもできる。

【0018】これらの電気二重層キャパシタのうち、負極にリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素材料を用い、正極に上述の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタは、充放電サイクル耐久性と安全性に優れており、作動電圧を高くでき、かつ容量が大きいという特徴があり特に好ましい。

【0019】リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料を主成分とする非分極性電極は、フラーレンを主成分とする分極性電極と同様にして形成できる。すなわち、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料の粉末と結合材にアルコールを加えて混練し、シート状に成形して電極とし、導電性接合剤等を介して集電体に接合する。また、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料の粉

末と結合材に溶媒を混合してスラリーとし、フラーレンを主成分とする分極性電極と同様にして集電体と一体化した電極を得ることもできる。

【0020】リチウムイオンを吸蔵する炭素材料には、予めリチウムイオンを吸蔵させておく。その方法としては例えば次の方法がある。粉末状のリチウムをリチウムイオンを吸蔵する炭素材料に予め混合して電極を作製し非水系電解液に浸漬するか、又はリチウムイオンを吸蔵する炭素材料と結合材で形成されたシート状電極とリチウム金属箔を接触させた状態で非水系電解液中に浸漬することによって、リチウムをイオン化させリチウムイオンを吸蔵する炭素材料中に取り込ませる化学的方法がある。

【0021】また、リチウムイオンを吸蔵する炭素材料と結合材で形成された電極及びリチウム金属の電極を、リチウム塩を電解質とする非水系溶媒の電解液中に浸漬して両者間に電流を流し、炭素材料中にリチウムをイオン化した状態で取り込ませる電気化学的方法がある。

【0022】非分極性電極の主材料である、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウィスカー、気相成長させた黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品が好ましく使用できる。

【0023】天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウィスカー、黒鉛化炭素繊維は結晶構造の発達した不純物の少ないものが好ましく、X線回折により測定した面間隔 d_{002} がそれぞれ、0.3360nm以下、0.3365nm以下、0.3370nm以下、0.3365nm以下、及び0.3365nm以下であり、かつ結晶子サイズ L_c がそれぞれ、150nm以上、50nm以上、20nm以上、10nm以上、10nm以上のものがよい。

【0024】フルフリルアルコール樹脂焼成品は、フルフリルアルコール樹脂を1000~1500℃の温度で熱処理した不純物の少ないもので、X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.375~0.390nmのものが好ましい。

【0025】ノボラック樹脂焼成品は、ノボラック樹脂を700℃以下の温度で熱処理し、熱処理後の炭素材料中の水素/炭素の原子比が0.25~0.28であり、X線回折により測定した面間隔 d_{002} が0.380nm以上のものが好ましい。

【0026】これら負極に使用するリチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料は、30μm以下の粉末を使用すると、容量を大きくとれ内部抵抗を低くできるので好ましい。

【0027】電極の集電体は電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。フラーレンを主成分とす

る電極の集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等が用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい集電体である。リチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を主成分とする非分極性電極の集電体としては、ステンレス鋼、銅又はニッケルが好ましく使用できる。

【0028】また、集電体の形状は箔でもよいし、三次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0029】本発明の電気二重層キャパシタの電解液は特に限定されるものでなく、従来公知あるいは周知の非水系電解液を使用できる。溶媒としては、電気化学的に安定なプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。

【0030】非水系電解液の電解質としては、正極負極ともに分極性電極を使用する場合、 $R^1 R^2 R^3 R^4 PBF_4$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 NBF_4$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 PPF_6$ 、 $R^1 R^2 R^3 R^4 PPF_6$ （ただし、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ炭素数1~5のアルキル基で、同じでも異なってもよい）が好ましく使用できる。特に $(C_2H_5)_4 NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3 (CH_3) NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4 PBF_4$ 及び $(C_2H_5)_3 (CH_3) PBF_4$ が好ましい。

【0031】また、負極にリチウムを吸蔵、放出しうる炭素材料を主成分とする非分極性電極を使用する場合は、電解質としては $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCF_3CO_2$ 又は $LiN(CF_3SO_2)_2$ が好ましく使用できる。なかでも、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ が特に好ましい。

【0032】本発明において正極と負極の間に改装されるセパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維不織布等が好適に使用できる。

【0033】本発明の電気二重層キャパシタは、一対のシート状電極の間にセパレータを介して電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一対の正極と負極を間にセパレータを介して巻回してなる巻回型、多数の電極をセパレータを介して積み重ねた積層型等いずれの構成もとることができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例（例1~4）及び比較例（例5~7）によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0035】【例1】フラーレンC60（商品名、東京化成工業株式会社製）を80重量%、ケッチェンブラッ

クEC10重量%、及びポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを添加しつつ混練し、ロール圧延により幅10cm、長さ10cm、厚さ0.65mmの電極シートを得て、200℃で2時間乾燥した。このシートから直径12mmの2枚の電極を打ち抜き、黒鉛系の導電性接着剤でそれぞれステンレス316製ケース及び上蓋に接着した。この上蓋とケースを300℃で4時間真空乾燥した後、乾燥アルゴン雰囲気中で1mol/lの濃度の $(C_2H_5)_4 NBF_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液を電極に含浸した。次いで、ポリプロピレン製不織布セパレータを介して両極を対向させ、ポリプロピレン製絶縁ガスをケットを用いてかしめ封口した。このコイン型電気二重層キャパシタは直径18.3mm、厚さ2.0mmである。

【0036】【例2】フラーレンC60のかわりにフラーレンC70（商品名、東京化成工業株式会社製）を用い、 $(C_2H_5)_4 NBF_4$ のかわりに $(C_2H_5)_3 (CH_3) NBF_4$ を用いた他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0037】【例3】1mol/lの $(C_2H_5)_4 NBF_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液のかわりに1mol/lの $(C_2H_5)_3 (CH_3) NBF_4$ を含有するスルホラン70重量%とエチルメチルカーボネート30重量%の混合溶液を用いた他は例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0038】【例4】例1と同様にして電極を1枚作製し、黒鉛系の導電性接着剤でステンレス316製ケースに接着した。次に天然黒鉛粉末（純度99.3%、黒鉛結晶の面間隔 $d_{002} = 0.3355 \text{ nm}$ 、結晶子の大きさ $L_c = 200 \text{ nm}$ 以上、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ）90重量%、ポリフッ化ビニリデン10重量%からなる混合物にN-メチルピロリドン重量比で3倍量を加え超音波攪拌混合し、ポリフッ化ビニリデンが溶解した天然黒鉛スラリーを得た。このスラリーをステンレス316製上蓋に塗布し、190℃で1時間乾燥し直径12.5mm、厚さ0.1mmの塗膜を形成した。

【0039】この上蓋とケースを200℃で4時間真空乾燥した後、乾燥アルゴン雰囲気中で上蓋の塗膜上に直径8mm、厚さ0.02mmのリチウム金属箔を圧着し、1.0mol/lの濃度の $LiPF_6$ を含有するエチレンカーボネート溶液を電極に含浸した。その後、例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを組み立てた。さらにこのコイン型電気二重層キャパシタを70℃の恒温槽中で16時間放置した。この操作により、上蓋に塗工した天然黒鉛中に、接触していた金属リチウムがイオン化した状態で電気的に取り込まれる。このようにして、負極にリチウムイオンが吸蔵されたコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0040】【例5】フラーレンC60のかわりに、フェノール系活性炭粉末を用いた他は例1と同様にしてコ

イン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0041】【例6】フラーレンC60のかわりに、石油コークス系の水蒸気賦活処理活性炭粉末を用いた他は例3と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0042】【例7】フラーレンC60のかわりに、比表面積1800m²/gのやしがら系の水蒸気賦活処理活性炭粉末を用いた他は例4と同様にして正極にリチウムイオンが吸蔵されたコイン型電気二重層キャパシタを作製した。

【0043】例1～3及び5～6の電気二重層キャパシ

タには2.5Vの電圧を印加し、例4及び7のリチウムイオンドープ型電気二重層キャパシタには3.3Vの電圧を印加し、初期の静電容量と内部抵抗を測定した。また、70℃で1000時間保持した後の容量変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0044】表1より、本発明によれば比較例に比べ若干内部抵抗が大きいものの、静電容量が大きく、かつ容量変化率の少ない電気二重層キャパシタが得られる。

【0045】

【表1】

	印可電圧	静電容量	内部抵抗	容量変化率
例1	2.5V	2.88F	9.9Ω	-13.8%
例2	2.5V	2.64F	9.4Ω	-15.6%
例3	2.5V	2.62F	11.0Ω	-8.5%
例4	3.3V	3.01F	29.2Ω	-19.4%
例5	2.5V	2.38F	6.5Ω	-24.3%
例6	2.5V	2.30F	8.8Ω	-29.2%
例7	3.3V	2.70F	15.8Ω	-21.8%

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、静電容量が大きく、高

温化で長時間保持しても容量変化率が少なく、信頼性の高い電気二重層キャパシタが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内